

[HOME](#) [PATENTWEB](#) [TRADEMARKWEB](#) [WHAT'S NEW](#) [PRODUCTS & SERVICES](#) [ABOUT MICROPATENT](#)       
Search List First Prev Next Last**MicroPatent's Patent Index Database: Record 1 of 1 [Individual Record of JP2282758A].**[Order This Patent](#)[Family Member\(s\)](#)JP2282758A  19901120 [FullText](#)**Title:** (ENG) COLOR TONER**Abstract:** (ENG)

**PURPOSE:** To obtain high image quality and satisfactory color reproducibility by allowing a color toner to satisfy specified conditions.

**CONSTITUTION:** A color toner having 6-10 $\mu$ m volume average diameter and contg. 15-40 number% toner particles of  $\leq 5\mu$ m particle size, 0.1-5.0vol.% particles of 12.7-16.0 $\mu$ m particle size and  $\leq 1$ . 0vol.% particles of  $\geq 16\mu$ m particle size is used. Toner particles of 6.35-10.1 $\mu$ m particle size in the toner have a particle size distribution satisfying inequality I. The toner contains a hydrophobic inorg. oxide and a hydrophilic inorg. oxide as inorg. oxides so that prescribed conditions are satisfied and the toner further contains a colorant in the form of particles satisfying prescribed conditions. In the inequality I, V is the vol.% of toner particles of 6.35-10.1 $\mu$ m particle size, N is the number% of toner particles of 6.35-10.1 $\mu$ m particle size and dv is the volume average diameter of all the toner particles. High image density, superior thin line reproducibility, superior highlight gradation, high image quality and satisfactory color reproducibility can be obtd.

**Application Number:** JP 10348589 A**Application (Filing) Date:** 19890425**Priority Data:** JP 10348589 19890425 A X;**Inventor(s):** KANBAYASHI MAKOTO ; OKADO KENJI ; NAGATSUKA TAKAYUKI ; BABA YOSHINOBU**Assignee/Applicant/Grantee:** CANON KK**Original IPC (1-7):** G03G00909; G03G00908**Other Abstracts for Family Members:** DERABS C91-004607**Other Abstracts for This Document:** DERC91-004607**Legal Status:** There is no Legal Status information available for this patent       
Search List First Prev Next Last

Copyright © 2002, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.

**BEST AVAILABLE COPY**

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平2-282758

⑫ Int. Cl.

G 03 G 9/09  
9/08

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)11月20日

7144-2H G 03 G 9/08 3 6 1  
3 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全16頁)

⑭ 発明の名称 カラートナー

⑮ 特願 平1-103485

⑯ 出願 平1(1989)4月25日

⑰ 発明者 神林誠 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑱ 発明者 岡戸謙次 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑲ 発明者 永塚貴幸 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑳ 発明者 馬場善信 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ㉑ 出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 ㉒ 代理人 弁理士 豊田善雄 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

カラートナー

## 2. 特許請求の範囲

(1) 非磁性の着色剤含有樹脂粒子と2種以上の無機酸化物とを有するトナー及び磁性粒子を有する現像剤に適用されるカラートナーにおいて、

該トナーの体積平均径が6~10μmあり、6μm以下の粒径を有するトナー粒子が15~40個数%含有され、12.7~16.0μmの粒径を有するトナー粒子が0.1~5.0体積%含有され、16μm以上の粒径を有するトナー粒子が1.0体積%以下含有され、6.35~10.1μmのトナー粒子が下記式

$$9 \leq \frac{V \times \bar{d} v}{N} \leq 14$$

(ここで、Vは6.35~10.1μmの粒径を有するトナー粒子の体積%を示し、Nは6.35~10.1μmの粒径を有するトナー粒子の個数%を示し、dvは全トナー粒子の体積平均径を示す。)

を満足する粒度分布を有し、かつ、

該無機酸化物として、該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が50μc/g以上、BET法による比表面積S<sub>a</sub>が30~300m<sup>2</sup>/gの親水性無機酸化物(A)を樹脂粒子に対してa重量%含有され、及び該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が20μc/g以下、BET法による比表面積S<sub>b</sub>が30~200m<sup>2</sup>/gの親水性無機酸化物(B)を樹脂粒子に対してb重量%含有し

(ここで、S<sub>a</sub>≥S<sub>b</sub>、a≥b、

$$0.3 \leq a + b \leq 1.6$$

かつ、散乱光強度測定による該着色剤の粒子の平均粒径Dが300μm≤D≤800μmであり、(D-120)μm~(D+120)μmの粒径を有する着色剤の粒子が全体の90%以上であり、168μm以下の着色剤の粒子が1.0%以下であり、848μm以上の着色剤粒子が0.5%以下である着色剤を含有することを特徴とするカラートナー。

(2) 前記着色剤含有樹脂粒子の結着樹脂がポリエスチル系樹脂を主成分とし、前記親水性無機酸化物(A)が負帯電性の親水性シリカであり、前記親

水性無機酸化物 (b) がアルミナ及び/または酸化チタンであることを特徴とする請求項1記載のカラートナー。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、電子写真、静电記録の如き画像形成方法における静电荷導体を顕像化するためのカラートナーに関する。

#### 【従来の技術】

近年、電子写真用カラー複写機等画像形成装置が広く普及するに従い、その用途も多様化され、その画像品質への要求も厳しくなってきている。一般的な写真、カタログ、地図の如き画像の複写では、微細な部分に至るまで、つぶれたり、とぼれたりすることなく、極めて微細かつ忠実に再現することが求められている。

また、最近、デジタルな顕像信号を使用している電子写真用カラー複写機の如き画像形成装置では、複像は一定電位のドットが集まって形成され、ベタ部、ハーフトーン部及びライト部は

ドット密度を捉えることによって表現されている。ところが、ドットに忠実にトナー粒子がのらず、ドットからトナー粒子がはみ出した状態では、デジタル複像の黒部と白部のドット密度の比に対応するトナー画像の階調性が得られないという問題点がある。さらに、画質を向上させるために、ドットサイズを小さくして解像度を向上させる場合には、微小なドットから形成される複像の再現性がさらに困難になり、解像度及び特にハイライト部の階調性の悪い、シャープネスに欠けた複像となる傾向がある。

また、初期においては、良好な画質であるが、コピーまたはプリントアウトを続いているうちに、画質が劣化してゆくことがある。この現象は、コピーまたはプリントアウトを続けるうちに、現像され易いトナー粒子のみが先に消費され、現像液中に、現像性の劣ったトナー粒子が蓄積し残留することによって起こると考えられる。

これまでに、画質をよくするという目的のため

に、いくつかの現像剤が提案されている。特開昭51-3244号公報では、粒度分布を規制して、画質の向上を意図した非磁性トナーが提案されている。該トナーにおいて、8~12μmの粒径を有するトナーが主体であり、比較的粗く、この粒径では本発明者らの検討によると、複像への均密なる“のり”は困難であり、かつ、5μm以下が30個数%以下であり、20μm以上が5個数%以下であるという特性から、粒度分布はブロードであるという点も均一性を低下させる傾向がある。このような粗めのトナー粒子であり、かつブロードな粒度分布を有するトナーを用いて、鮮明なる画像を形成するためには、トナー粒子を厚く重ねることでトナー粒子間の間隔を埋めて見かけの画像密度を上げる必要があり、所定の画像密度を出すために必要なトナー消費量が増加するという問題点も有している。

また、特開昭54-72054号公報では、前者よりもシャープな分布を有する非磁性トナーが提案されているが、中間の重さの粒子の寸法が6.6~11.0

μmと粗く、微小ドット複像を忠実に再現する高解像度のカラートナーとしては、未だ改良すべき余地を残している。

特開昭58-128437号公報では、平均粒径が6~10μmであり、最多粒子が5~8μmである非磁性トナーが提案されているが、5μm以下の粒子が15個数%以下と少なく、鮮明さの欠けた複像が形成される傾向がある。

本発明者らの検討によれば、5μm以下のトナー粒子が、複像の微小ドットを明確に再現し、かつ複像全体への均密なトナーの“のり”の主要なる機能をもつことが知見された。特に、感光体上の静电荷導体においては電気力線の集中のため、精部たるエッジ部は内部より電界強度が高く、この部分に集まるトナー粒子の質により、画質の鮮明さが決まる。本発明者らの検討によれば5μm以下の粒子の量がハイライト階調性の問題点の解決に有効であることが判明した。

しかしながら、トナー粒径を小さくして5μm以下のトナー粒子を多くしていくと、トナー自身の

複雑性が高まり、キャリアとの複合性の低下、あるいは、トナーの流动性の低下という問題が発生してしまう。

流动性を改善する目的で、従来より流动向上剤の添加が試みられているが、トナーの粒度分布、特にトナー粒子の粗粉粒子の存在量を抜きにしては、トナーの流动性と帶電特性のバランスをとつて、トナー形状あるいは高周波振度等を全て満足させることは難しいことが判明した。

本発明者らの検討によれば、5μm以下のトナー粒子を15~40個数%含有させた場合、12.7μm~16.0μmのトナー粒子を0.1~5.0体積%含有させることによって、トナーの流动性を安定にでき、問題点の解決に有効であることが判明した。

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述のごとき問題点を解決したカラートナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、画像濃度が高く、細線再現性、ハイライト階調性の優れたカラートナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、長時間の使用で性能の変化のないカラートナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、環境変動に対して性能の変化のないカラートナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、転写性の優れたカラートナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、少ない消費量で、高い画像濃度をえることの可能なカラートナーを提供するものである。

さらに本発明の目的は、デジタルな画像信号による画像形成装置においても、解像性、ハイライト階調性、細線再現性に優れたトナー画像を形成し得るカラートナーを提供するものである。

#### 【課題を解決するための手段及び作用】

より詳細には、本発明は、非磁性の着色剤含有樹脂粒子と2種以上の無機酸化物とを有するトナー及び磁性粒子を有する現像剤に適用されるカラートナーにおいて、

該トナーの体積平均径が6~10μmあり、5μm以下の粒径を有するトナー粒子が15~40個数%含有され、12.7~16.0μmの粒径を有するトナー粒子が0.1~5.0体積%含有され、16μm以上の粒径を有するトナー粒子が1.0体積%以下含有され、6.35~10.1μmのトナー粒子が下記式

$$9 \leq \frac{V \times \bar{d}_v}{N} \leq 14$$

(ここで、Vは6.35~10.1μmの粒径を有するトナー粒子の体積%を示し、Nは6.35~10.1μmの粒径を有するトナー粒子の個数%を示し、 $\bar{d}_v$ は全トナー粒子の体積平均径を示す。)

を満足する粒度分布を有し、かつ、

該無機酸化物として、該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が50μc/g以上、BET法による比表面積S<sub>a</sub>が80~300m<sup>2</sup>/gの疎水性無機酸化物(A)を樹脂粒子に対してa重量%含有され、及び、該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が20μc/g以下、BET法による比表面積S<sub>b</sub>が30~200m<sup>2</sup>/gの親水性無機酸化物(B)を樹脂粒子に対してb重量%含有し

(ここで、S<sub>a</sub>≥S<sub>b</sub>、a≥b、  
0.3≤a+b≤1.5)。

かつ、散乱光強度測定による該着色剤の粒子の平均粒径Dが300μm≤D≤800μmであり、(D-120)μm~(D+120)μmの粒径を有する着色剤の粒子が全体の90%以上であり、169μm以下の着色剤の粒子が1.0%以下であり、949μm以上の着色剤粒子が0.6%以下である着色剤を含有するカラートナーを特徴とする。

上記2種以上の無機酸化物を含有し、上記の粒度分布を有する本発明のカラートナーは、感光体上に形成された画像に忠実に再現することが可能であり、網点及びデジタルのような微小なドット画像の再現にも優れ、特にハイライト部の階調性及び解像性に優れた画像を与える。

加えて上記のごとき粒度分布を有する着色剤を含有するカラートナーにおいては、着色剤の樹脂への分散が良好となり、トナーの着色力は大幅に増大する。さらに、着色剤の分散性が進むほどトナーの透明性が増し、OHP用トラベッジの透明性に

優れた画像を与える。また、着色剤が樹脂中に均一に分散することにより、トナーは安定した摩擦荷電量を有し、つねに一定した画像濃度とカブリのない高品位画像を保証する。

さらに、コピーまたはプリントアウトを続けた場合でも高画質を保持し、かつ、高濃度の画像の場合でも、従来の非磁性トナーより少ないトナー消費量で良好な画像を行うことが可能であり、経済性及び、複写機またはプリンタ一本体の小型化にも利点を有するものである。

本発明のカラートナーにおいて、このような効果が得られる理由は、必ずしも明確でないが、以下のように推定される。

すなわち、本発明のカラートナーにおいては、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径のカラートナー粒子が15~40個数%であることが一つの特徴である。従来、カラートナーにおいては $5\mu\text{m}$ 以下のカラートナー粒子は、荷電量コントロールが困難であったり、カラートナーの流动性を損ない、また、カラートナーが飛散して機械を行す成分として、さらに、

画像のカブリを生ずる成分として、積極的に減少することが必要であると考えられていた。

しかしながら、本発明者らの検討によれば、 $5\mu\text{m}$ 程度のカラートナー粒子が高品質な画質を形成するための必須の成分であることが判明した。

例えば、 $0.5\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ にわたる粒度分布を有する非磁性トナー及びキャリアを有する二成分系現像剤を用いて、感光体上の表面電位を変化し、多数のトナー粒子が現像され易い大きな現像電位コントラストから、ハーフトーンへ、さらに、ごく僅かのトナー粒子しか現像されない小さな微小ドットの画像まで、感光体上の潜伏電位を変化させた潜伏を現像し、感光体上の現像されたトナー粒子を集め、トナー数度分布を測定したところ、 $8\mu\text{m}$ 以下の非磁性トナー粒子が多く、特に $5\mu\text{m}$ 程度の非磁性トナー粒子が微小ドットの潜伏上に多いことが判明した。すなわち、 $5\mu\text{m}$ 程度の粒径の非磁性トナー粒子が感光体の潜伏の現像に円滑に供給される場合に潜伏に忠実であり、潜伏からは

み出すことなく、真に再現性の優れた画像が得られるものである。

また、本発明のカラートナーにおいては、 $12.7\text{~}18.0\mu\text{m}$ の範囲の粒子が $0.1\text{~}5.0$ 体積%であることがひとつの特徴である。

これは、前述の $5\mu\text{m}$ 程度の粒径の非磁性トナー粒子の存在の必要性と関係があるが、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の非磁性トナー粒子は、確かに微小ドットの潜伏を忠実に再現する能力を有するが、それ自身かなり複雑性が高く、そのため非磁性トナーとしての流动性が損われることがある。

本発明者らは、流动性の改善を目的として、前述の2種以上の無機顕微化物を添加することによって、流动性の向上を図ったが、無機顕微化物を添加する手段だけでは、画像濃度、トナー飛散、カブリ等全ての項目を満足させる条件が非常に難しいことが確認された。それ故、本発明者らは、さらにトナーの粒度分布について検討を重ねたところ、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の非磁性トナーを15~40個数%含有させた上で、 $12.7\text{~}18.0\mu\text{m}$ のトナー粒子を

$0.1\text{~}5.0$ 体積%含有させることによって流动性の問題も解決し、高品質化が達成できることを知見した。すなわち、 $12.7\text{~}18.0\mu\text{m}$ の範囲のトナー粒子が $5\mu\text{m}$ 以下の非磁性トナー粒子に対して、適度にコントロールされた流动性をもつたためと考えられ、その結果、コピーまたはプリントアウトを続けた場合でも高濃度で解像性及び階調性の優れたシャープな画像が提供されるものである。

さらに、 $8.35\text{~}10.1\mu\text{m}$ のトナー粒子において、その体積% ( $V$ ) と個数% ( $N$ ) と体積平均粒径 ( $\bar{d}_V$ ) との間に、

$$9 \frac{V \times \bar{d}_V}{N} \leq 14 \quad (8\mu\text{m} \leq \bar{d}_V \leq 10\mu\text{m})$$

なる関係を満足していることも本発明のカラートナーの特徴のひとつである。

本発明者らは、粒度分布の状態と現像特性を検討するなかで、上記式で示すような最も目的を達成するに適した粒度分布の存在状態があることを知見した。

すなわち、一般的な風力分級によって粒度分布

を調整した場合、上記値が大きいということは微小ドット潜像を忠実に再現する  $5\mu\text{m}$  程度のトナー粒子が増加し、上記値が小さいということは逆に  $5\mu\text{m}$  程度のトナー粒子は減少することを示していると解される。

従って、 $\alpha$  が  $6 \sim 10\mu\text{m}$  の範囲にあり、かつ、上記関係式をさらに満足する場合に、良好なトナーの流动性及び忠実な潜像再現性が達成される。

また、 $16\mu\text{m}$  以上の粒径のトナー粒子については、 $1.0$  体積%以下とし、できるだけ少ない方が好ましい。

本発明の構成について、さらに詳しく説明をする。 $5\mu\text{m}$  以下の粒径の非磁性トナー粒子が全粒子数の  $15 \sim 40$  個数%であることが良く、好ましくは  $20 \sim 35$  個数%が良い。 $5\mu\text{m}$  以下の粒径の非磁性トナー粒子が  $16$  個数%未満であると、高画質に有効な非磁性トナー粒子が少なく、特に、コピーまたはプリントアウトを続けることによってトナーが使われるに従い、有効な非磁性トナー粒子成分が

減少して、本発明で示すところの非磁性トナーの粒度分布のバランスが悪化し、画質がしだいに低下してくる。また、 $40$  個数%を超えると、非磁性トナー粒子相互の凝集状態が生じ易く、本来の粒径以上のトナー塊となるため、元れた画質となり、解像性を低下させ、または潜像のエッジ部と内部との濃度差が大きくなり、中ぬけ気味の画像となり易い。

また、 $12.7 \sim 11.0\mu\text{m}$  の範囲の粒子が  $0.1 \sim 5.0$  体積%であることが良く、好ましくは  $0.2 \sim 3.0$  体積%が良い。 $5.0$  体積%より多いと、画質が悪化すると共に、必要以上の現像、すなわち、トナーののり過ぎが起こり、トナー消費量の増大を招く。一方、 $0.1$  体積%未満であると、流动性の低下により画像濃度が低下してしまう。

また、 $11\mu\text{m}$  以上の粒径の非磁性トナー粒子が  $1.0$  体積%以下であることが良く、さらに好ましくは  $0.5$  体積%以下である。 $1.0$  体積%より多いと、潜像再現における妨げになるばかりでなく、転写において、感光体上に現像されたトナー粒子

の隣層面に  $10\mu\text{m}$  以上の粗めのトナー粒子が突出して存在することで、トナー層を介した感光体と転写紙間の微妙な密着状態を不規則なものとして、転写条件の変動を引き起こし、転写不良画像を発生する要因となる。また、非磁性トナーの体積平均粒径は  $6 \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは  $7 \sim 9\mu\text{m}$  であり、この値は先に述べた各構成要素と切り離して考えることはできないものである。体積平均粒径  $6\mu\text{m}$  未満では、グラフィック画像等の画像面積比率の高い用途では、転写紙上のトナーののり量が少なく、画像濃度の低いという問題点が生じ易い。これは、先に述べた潜像におけるエッジ部に対して、内部の濃度が下がる理由と同じ原因によると考えられる。体積平均粒径が  $10\mu\text{m}$  を越えると、解像度が良好でなく、また複写の初めは良くとも使用を続けていると画質低下を発生し易い。

トナーの粒度分布は種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

すなわち、測定装置としてはコールターカウン

ター TA-II 型（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びGX-1 パーソナルコンピュータ（キヤノン製）を接続し、電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて  $1\%$   $\text{NaCl}$  水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液  $100 \sim 150\mu\text{L}$  中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を  $0.1 \sim 5\text{mL}$  加え、さらに測定試料を  $2 \sim 20\text{mg}$  加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約  $1 \sim 3$  分間分散処理を行い、前記コールターカウンター TA-II 型により、アバチャードとして  $100\mu\text{m}$  アバチャードを用いて、個数を基準として  $2 \sim 40\mu\text{m}$  の粒子の粒度分布を測定して、それから本発明に係るところの値を求めた。

本発明においては、前述の粒度分布を有する着色剤含有樹脂粒子に対して、該無機酸化物として、該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が  $50\mu\text{C/g}$  以上、BET 法による比表面積  $S_1$  が  $80 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$  の硬水性無機酸化物 (A) を樹脂粒子に対して、重量%、及び、該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値

が $20\mu\text{c}/\text{s}$ 以下、BET法による比表面積 $S_A$ が $30\sim100\text{m}^2/\text{g}$ の親水性無機酸化物(B)を樹脂粒子に対しても重量%含有していることにも特徴がある。

ここで、 $S_A \geq S_B$ 、 $a \geq b$ 。

$$0.3 \leq a + b \leq 1.5$$

前述した通り、本発明の粒度分布を有するトナーを使用すれば、微小ドットによる樹像に対するトナーの現像が忠実であり、樹像端部のトナー付着の乱れが少ない。

しかしながら、トナーを小粒化すると、トナーに働く、クーロン力やファンデルワールス力が、重力、慣性力に比べて相対的に強くなるので、トナー同士の付着力が強くなり、トナー凝聚体が生じ易くなる。これに対して、磁性粒子との摩擦電荷の絶対値が $20\mu\text{c}/\text{s}$ 以下である親水性の低帯電性無機酸化物は、帯電に起因する付着力を弱め、トナー凝聚体を生成しにくくする。また、トナーを小粒化すると、トナーとキャリアの接触点が増え、キャリアスペントが起こり易くな

る。これに対しても、低帯電性無機酸化物は、キャリアとトナー間の良好なスペーサーとなり、良い効果を及ぼす。

さらに、トナーを小粒化すると、帯電が過大になり易くなるが、この問題も親水性の低帯電性無機酸化物を添加することによって解決できた。

上述のように、親水性の無機酸化物は、トナー凝聚の防止あるいは過剰帯電の抑制に非常に効果的であるが、これらは、以下に述べる理由によって、 $30\text{m}^2/\text{g}$ (約 $40\mu\text{m}$ ) $\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ (約 $12\mu\text{m}$ )の範囲である必要があり、より好ましくは、 $80\text{m}^2/\text{g}$ (約 $25\mu\text{m}$ ) $\sim 150\text{m}^2/\text{g}$ (約 $15\mu\text{m}$ )の範囲であるのがよい。

例えば、 $200\text{m}^2/\text{g}$ よりも大きなBET比表面積を有する無機酸化物では、流動性は十分となるが、反面、その親水性が劣化し易いトナーとなる。劣化は、トナー消費の少ない状態で、複写のランニングが続いた場合に、帯電量が大きく変化したり、現像剤の流動性が悪くなったりという現象と

して現れる。

また、 $30\text{m}^2/\text{g}$ よりも小さなBET比表面積を有する低帯電性無機酸化物では、他の流動性付与剤と併用しても、十分な流動性を得にくくなる。また、流動性付与剤の分散も不十分となり易く、樹像にカブリが生じてしまう。

また、 $30\sim200\text{m}^2/\text{g}$ の範囲であっても、親水性シリカと併用しないと弊害が生ずる。 $30\sim100\text{m}^2/\text{g}$ の範囲では、低帯電性無機酸化物だけの使用では、流動性が不十分となるので、流動性付与効果の高い親水性シリカと併用する必要がある。さらに、 $100\sim200\text{m}^2/\text{g}$ の範囲では、着色剤含有微粒子の表面を均一に覆うことができるため、低帯電性無機酸化物だけの使用では、帯電量が下がり過ぎてしまう。それゆえ、負帯電性の親水性シリカと併用する必要がある。

以上のように、負帯電性と流動性付与能力という点で、親水性シリカは、低帯電性無機酸化物を補う働きをする。そのため、BET比表面積は、 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上でないと十分な働きが得られない。よ

り好ましくは $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上がよい。

さらに、低帯電性無機酸化物と親水性無機酸化物を併用すると、それだけ単独で使用した時よりも、トナーの流動性が良好となり、現像剤の混合性、トナークリーニング性等も良好となる。

本発明をより効果的にするためにには、親水性無機酸化物(A)の比表面積を $S_A$ 、親水性無機酸化物(B)の比表面積を $S_B$ としたとき、

$$S_A \geq S_B$$

であり、(A)及び(B)を着色剤含有樹脂粒子に対して、以下の式を満足するようそれぞれの重量%、b重量%

$$a \geq b, \text{かつ}, 0.3 \leq a + b \leq 1.5$$

含有させることが必要である。

$a < b$ あるいは $a + b$ が上記範囲を満たさないと、帯電性と流動性のバランスがとりにくくなる。

$(a + b) > 1.5$ であると、トナーとしての定着特性が低下し、特にトラベッジの透過性が低下してしまう。

本発明に用いる親水性無機酸化物としては、 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有し、陽性粒子との摩擦帯電量の絶対値が $50\mu\text{C}/\text{g}$ 以上の負帯電性無機酸化物であれば何ら構わないが、好ましい例として、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に親水化処理した処理シリカ微粉体を用いることがより好ましい。該処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって測定された親水化度が $30\sim 50$ の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。

親水化方法としては、シリカ微粉体と反応、あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。

好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

その様な有機ケイ素化合物の例は、ヘキサメチルジシラサン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン及び1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個完のSIに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

その処理シリカ微粉体の粒径としては $0.003\sim 6.1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のものを使用することが好ましい。市販品としては、タラノックス-500(タルコ

社)、AEROSIL R-972(日本エアロシル社)等がある。

一方、親水性の無機酸化物としては、気相法によって比較的容易にシャープな粒度のものを得ることができるアルミナ、酸化チタンが好ましいが、製造方法、商品構造について特に制約はない。ただし、粒子の形状が極端に角ばった形状、針状となるものは好ましくない。

また、本発明においては、前述の粒度分布を有する着色剤含有樹脂粒子において、着色剤粒子の平均粒径 $D$ が $100\text{nm}\leq D\leq 600\text{nm}$ であり、 $(D-120)\text{nm}\sim(D+120)\text{nm}$ の粒度を有する着色剤粒子が全体の10%以上、 $163\text{nm}$ 以下の着色剤粒子が1.0%以下、 $149\text{nm}$ 以上の着色剤粒子が0.5%以下である着色剤を含有してなることにも特徴がある。

前述した通り、本発明における粒度分布を有する着色剤含有樹脂粒子に低帶電性の親水性無機酸化物と親水性無機酸化物とを併用することで、トナーの流动性は良好となり、高画質化が達成でき

た。

しかしながら、いくらトナー粒子が感光体上の潜像に対して忠実に現像されたとしても、トナー粒子自身の着色力が劣っていたのでは得られた画像は質弱なものになるし、また、着色剤が十分に分散せずにいわゆるだまの状態で存在していると、定着したトナーは十分な透明性が得られず、異なった色調のトナーとの混色において満足のいく結果が得られなくなってしまう。

さらに、かぶりのない高精度で高精細なカラー画像を得るためにも、トナー中に着色剤が均一に分散している事、すなわち着色剤粒子を出来るだけ微細、均一かつ安定な状態で樹脂中に分散させる事が必要不可欠である。

しかしながら、分散性の良否は、着色剤の製造条件による粒子の形、大きさ、表面状態、化学構造、極性、電荷等によりほぼ決まってしまうものであるが、同一条件で作られた着色剤であっても、樹脂の種類あるいは顔料の種類や使用の有無、及び分散方式の差等により異なった結果を生

じ、一概にその良否を推察することは、かなり難しい状況にある。

加えて、今日カラートナー用接着樹脂として、ポリエスチル系の樹脂が光透過性、褪色性、耐オフセット性の点で広く用いられているが、シャープメント性の粒状ポリエスチルごとき低融点の樹脂と着色剤との分散においては、その分散工程時に十分な剪断力がかかりにくく、満足し得る分散が達成し得ない状況にある。

よって、顕微分散に関する理論的体系化とその実験的応用に対する期待は大きく、当該研究分野では数多くの検討がなされている。

一般に、着色剤粒子の大きさ並びに粒度分布は、その分散性に大きく関与し、粒径が細かいほど良好な分散状態が得られ易くなる。しかしながら、着色剤の分散工程は着色剤と樹脂とのねれ（相溶性）、微細化、着色剤粒子の再凝聚、安定化といった各過程が複雑に併行して起こり、これら相互のバランスによりある安定状態に保たれている。よって、着色剤の粒径があまりにも細か過ぎると、

すると、着色剤粒子の再凝聚が起こり、添のバランスがくずれ、結果として良い分散状態が得られなくなる。逆に、着色剤の粒径が大き過ぎると、均一な分散ができないばかりか、その分散工程に要する機械的エネルギーは莫大なものになる。

本発明においては、上記のごとき知見に基づき、着色剤の粒径と分散性について検討した結果、用いる着色剤の平均粒径と粒度分布とを同時に規定することにより、良好な着色剤の分散を可能とし、着色力の高い、光透過性に優れたトナーを提供するに至った。

具体的には、用いる着色剤の平均粒径  $D$  を  $300\mu$  まで  $800\mu$  に規定することにより、良好な分散を達成した。すなわち、 $D < 300\mu$  では確かに着色剤は均一に樹脂中に分散し易くなるが、その一方で表面積増大による表面自由エネルギーの増加に伴ない、着色剤同士の再凝聚が起こり、強固な凝聚体を作り易くなる。こうして生成した凝聚体の再分散は容易ではなく、結局着色剤粒子径が小さ過ぎると安定な分散系を達成することが

できなくなってしまう。実際に、 $D < 300\mu$  の着色剤を用い樹脂中に分散させた場合、樹脂中に大きな凝聚体が分散しきれずにそのままの状態で存在しているのが、顕微鏡写真により観察できる。

逆に、粒子径  $D$  が大き過ぎる場合は、良好な分散状態を得るために、強制的に媒体と接触させる必要があり、分散、混練機の種類や運転条件にかなりの制約を受ける様になる。しかしながら、 $D > 800\mu$  のごとき着色剤の分散においては、いかに強力な分散機を使用しても樹脂と着色剤との相溶性が悪く、着色剤の微細化は我々の期待するレベル以上のものにはなり得ない。

用いる着色剤の平均粒径  $D$  は、好ましくは  $250\mu$  ~  $700\mu$ 、より好ましくは  $400\mu$  ~  $600\mu$  の範囲にあることが望ましく、上記の範囲内にあればポリエスチル系樹脂との分散は、低エネルギーの機械分散で良好に達成することができる。

本発明においては、上述のごとき用いる着色剤

の平均粒径を規定することにより、分散性向上を図ったが、さらに、着色剤の粒度分布についても検討を重ねたところ、着色剤の粒子径が均一、すなわち粒度分布がシャープである時、トナー間での着色力は均一になり、キャリアとの摩擦帯電においても常に安定した帶電量を有する様になる。すなわち、 $(D - 120)\mu$  ~  $(D + 120)\mu$  の粒径を有する着色剤粒子が全体の 90% 以上、 $180\mu$  以下の着色剤粒子が 1.0% 以下、 $94\mu$  以上の着色剤粒子が 0.5% 以下である時、良好な結果が得られる。 $180\mu$  以下の着色剤粒子が 1.0% より多く存在する時は、これら粒径の小さな着色剤が基となり、着色剤の凝聚が進み、 $(D - 120)\mu$  ~  $(D + 120)\mu$  の範囲内の着色剤をも取り込んで大きな凝聚体を生成してしまう。また、本発明使用の分散機では  $84\mu$  以上の粗粒を十分にほぐすだけのエネルギーが得られず、結果として、微細、均一かつ安定した状態で媒体中に分散することができなくなってしまう。

本発明においては、種々の測定手段により、着

色剤の粒径を測定し、その粒径と樹脂への分散の良否に関して検討してきた。その結果、電子顕微鏡写真 ( $\times 20000$ ) により実測した粒子径は、確かに着色剤の物性値と合致し、一次粒径の測定には有用であるものの、実際には樹脂への分散を云々する際は、むしろ粒子がいくつか集まつた状態、すなわち複一次粒子、もしくは二次粒子の状態での粒径こそが重要であり、これを規定することこそが良好な分散を達成するために必要不可欠であると知見した。それゆえ、着色剤の粒径測定に際しては、散乱光強度を測定するコールターカウンターを用いることにし、得られた粒度（電子顕微鏡写真による結果よりワンオーダー程大きい）を基に、着色力の高いトナーを設計するに至つた。

すなわち、測定装置としては、サブスクロンパーティクルアナライザーナ150（コールター社製）を用いることにした。測定法としては、50ccのビーカーに蒸留水30mlと分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンズルホン酸塩を

F5、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド17、C.I.ピグメントレッド22、C.I.ピグメントレッド23、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントブルー13、C.I.ピグメントブルー16又は下記で示される構造式(1)を有する、フタロシアニン骨格にカルボキシベンズアミドメチル基を2～3個置換した1:1塩である銅フタロシアニン顔料等である。

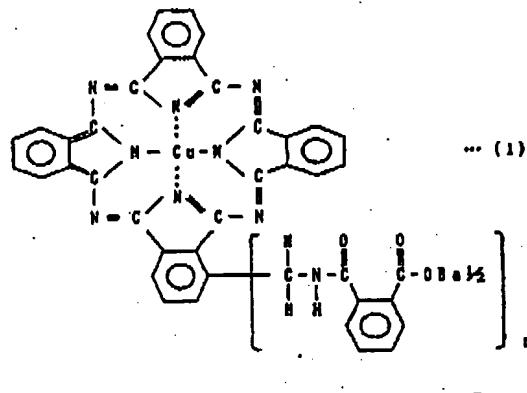
(以下余白)

0.1～1.0g加え、さらに測定試料をマイクロスパチュラで少量加える。試料を懸濁した懸濁液は、超音波発生器100-100（トニー精工社製）で2～5分間分散処理を行い、その散度を光路長1.0mのセルに入れ、前記のコールターカウンターN450により粒度分布を測定し本発明に係るところの値を求めた。

本発明の目的に適合する着色剤としては、上記の平均粒径と粒度分布を満足するものであれば公知の顔料、例えば鋼フタロシアニン、不溶性アゾ、ジスアゾイエロー、アントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、クスアゾ系油溶性顔料等広く使用することができる。

また、樹脂と着色剤との親和性を増大する目的で何らかの表面処理を施した着色剤であっても何らかまわない。

特に好ましい顔料としては、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー1、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントレッド



染料としては、C.I.ソルベントレッド49、C.I.ソルベントレッド52、C.I.ソルベントレッド109等である。

また、その含有量としては、BOPフィルムの透過性に対し敏感に反映するイエロートナーについては、着色樹脂100重量部に対して8重量部以下であり、好ましくは0.5～6重量部が望ましい。

8重量部を越えると、イエローの混合色であるグリーン、レッド、又、画像としては人間の肌色の再現性に劣る。

その他のマゼンタ、シアンのカラートナーについては、結着樹脂100重量部に対しては10重量部以下、より好ましくは0.1～8重量部以下が好ましい。

特に2色以上の着色剤を併用して用いる黒色トナーについては15重量部以上の結着色剤量の添加はキャリアへのスペント化が生じ易くなるのみではなく、着色剤がトナー表面に数多く露出することによるトナーのドラム融着や、定着性の不安も増加させる。従って、着色剤の量は結着樹脂100重量部に対して3～10重量部が好ましい。

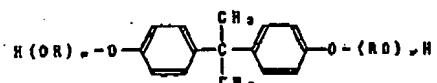
黒色トナーを形成するための好ましい着色剤の組合せとしては、ジスアゾ系イエロー顔料、モノアゾ系レッド顔料及び鋼フタロシアニン系ブルー顔料の組合せがある。各顔料の配合割合は、イエロー顔料、レッド顔料及びブルー顔料の比が1:1.5～2.5:0.6～1.5が好ましい。

本発明の着色剤含有樹脂粒子に使用する結着物としては、従来電子写真用トナー結着樹脂として知られる各種の材料樹脂が用いられる。

例えば、ポリスチレン、ステレン・ブタジエン共重合体、ステレン・アクリル共重合体等のステレン系共重合体、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体のようなエチレン系共重合体、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリルフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、マレイイン酸系樹脂等である。また、いずれの樹脂もその製造方法等は特に制約されるものではない。

これらの樹脂の中で、特に負荷電能の高いポリエステル系樹脂を用いた場合、本発明の効果は最大である。すなわち、ポリエステル系樹脂は、定着性に優れ、カラートナーに適している反面、負荷電能が強く帯電が過大になり易いが、本発明の構成にポリエステル樹脂を用いると弊害は改善され、優れたトナーが得られる。

特に、次式



(式中Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2～10である。)で代表されるビスフェノール誘導体もしくは置換体をジオール成分とし、2個以上のカルボン酸またはその脱水物またはその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイイン酸、ウタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等）とを共縮合したポリエステル樹脂がシャープな溶融特性を有するのでより好ましい。

特に、トラベントでの光透過程の点で、90℃における見掛粘度が $5 \times 10^4$ ～ $5 \times 10^5$ ボイス、好ましくは $7.5 \times 10^4$ ～ $2 \times 10^5$ ボイス、より好ましくは $10^5$ ～ $10^6$ ボイスであり、100℃における見掛粘度は $10^4$ ～ $5 \times 10^4$ ボイス、好ましくは

$10^4$ ～ $3 \times 10^4$ ボイス、より好ましくは $10^4$ ～ $2 \times 10^4$ ボイスであることにより、光透過程良好なカラーOHPが得られ、フルカラートナーとしても定着性、褪色性及び耐高溫オフセット性に良好な結果が得られる。特に90℃における見掛粘度 $P_1$ と100℃における見掛粘度 $P_2$ との差の絶対値が、 $2 \times 10^3 < |P_1 - P_2| < 4 \times 10^4$ の範囲にあるのが特に好ましい。

本発明に係るトナーには荷電特性を安定化するために荷電剤御剤を配合しても良い。その際トナーの色調に影響を与えない無色または淡色の荷電剤御剤が好ましい。本発明においては、負荷電性現像剤を使用したとき、本発明は一層効果的になり、その際の負荷電剤御剤としては例えばアルキル置換サリチル酸の金属錯体（例えばクーターシャリーブチルサリチル酸のクロム錯体または亜鉛錯体）の如き有機金属錯体が挙げられる。負荷電剤御剤をトナーに配合する場合には結着樹脂100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.5～8重量部添加するのが良い。

本発明に使用される磁性粒子としては、例えば表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、粘土類等の金属及びそれらの合金または酸化物及びフェライトなどが使用できる。また、その製造方法として特別な制約はない。

本発明においては、上記磁性粒子の表面を樹脂等で被覆するが、その方法としては、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布し磁性粒子に付着せしめる方法、早に粉体で混合する方法等、従来公知の方法がいずれも適用できる。被覆層の安定のためには、被覆材が溶剤中に溶解する方が好ましい。

上記磁性粒子の表面への被覆物質としては、トナー材料により異なるが、例えば、アミノアクリレート樹脂、アクリル樹脂、あるいはそれらの樹脂ヒステレン系樹脂との共重合体、シリコーン樹脂、ポリエスチル樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン等が好適であるが、必ずしも

もこれに制約されない。

本発明に最適なものは、アクリル樹脂あるいはそれらの樹脂ヒステレン系樹脂との共重合体等である。

本発明に用いられる磁性粒子の材質として最適なのは、98%以上のCu-Zn-Fe (組成比 (5~20) : (5~20) : (30~80) ) の組成からなるフェライト粒子であって、これは表面平滑化が容易で帶電付与能が安定し、かつコートを安定にできるものである。

上記化合物の被覆量は、磁性粒子の帶電付与特性が前述の条件を満足するよう適宜決定すれば良いが、一般には重量で本発明の磁性粒子に対し、0.1~30重量% (好ましくは0.3~20重量%) である。

これら磁性粒子の重量平均粒径は26~15μm、好ましくは40~60μmを有することが好ましい。さらに、重量分布26μm以下が2~6%であり、かつ重量分布35μm~43μm間が5%以上25%以下であり、かつ74μm以上が2%以下であるときに良好な圖像

を維持できる。

本発明において、上述の磁性粒子とトナー粒子の混合比率は現像剤中のトナー濃度として、1.0重量%~9重量%、好ましくは3重量%~8重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が1.0%未満では現像機能が低く実用不可となり、9%を超えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短める。

また、本発明においては、滑剤としての脂肪酸金属塩、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミ等または、フッ素含有重合体の微粉末、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド等及びテトラフルオロエチレン-ビニリデンフルオライド共重合体の微粉末あるいは、酸化セリウム、炭化ケイ素の如き研磨剤あるいは、酸化スズ、酸化亜鉛等の導電性付与剤を添加しても良い。

本発明に係る着色剤含有樹脂粒子を作製するには、熱可塑性樹脂を必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電抑制剤、その他の添加剤等を

ポールミルの如き混合機により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融、攪拌及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉砕及び微細な分級を行って本発明に係るところの着色剤含有樹脂粒子を得ることが出来る。

以下に、本発明において使用するトナーの特性値に係る各測定法について述べる。

#### (1) 帯電量測定

測定法を図面を用いて詳述する。

第1図はトナーのトリポ電荷量を測定する装置の説明図である。先ず、底に500メッシュのスクリーン3のある金属製の測定容器2に摩擦帶電量を測定しようとするトナーとキャリアの重量比1:9の混合物を50~100ml容積のポリエチレン製の瓶に入れ、約10~40秒間手で振盪し、該混合物(現像剤)約0.5~1.5gを入れ金属製のフタ4をする。このときの測定容器2全體の重量を押り重ね(s)とする。次に、吸引機1(測定容器2

と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口7から吸引し風量調節弁6を調整して真空計5の圧力を250mmHgとする。この状態で十分、好みしくは2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計9の電位をV(ボルト)とする。ここでSはコンデンサーであり容量をC(μF)とする。また、吸引後の測定容器全体の質量を秤りm<sub>2</sub>(g)とする。このトナーの摩擦帯電量(μc/g)は下式の如く計算される。

$$\text{トナーの摩擦帯電量} (\mu\text{c/g}) = \frac{C \times V}{m_2 - m_1}$$

(但し、測定条件は23℃, 40%RHとする。)

#### (2) 粒度分布測定法

測定装置としてはコールターカウンターTA-II型(コールター社製)を用い、個数平均分布、体積平均分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びCX-1バーソナルコンピュータ(キヤノン製)を接続し電解液は1mol塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

測定法としては、前記電解水溶液100~150ml

中に分散剤として界面活性剤、好みしくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5mg加え、さらに測定試料を0.5~50mg加える。

試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アバーチャーとして100μmアバーチャーを用いて2~40μmの粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。

#### 【実施例】

以下に実施例及び図面をもって本発明を詳細に説明する。尚、「%」及び「部」は、質量%及び質量部を示す。

#### 実施例1

プロポキシ化ビスフェノールと100部  
フマル酸を混合して得られた  
ポリエスチル樹脂  
フタロシアニン顔料 5部  
ジーターシャリーブチルサリチル酸 4部  
のクロム錯塩  
をヘンシェルミキサーにより十分に混合を行つ

た後、3本ロールミルで3回摺融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粒径約1~2mm程度に粗粉碎した。次いでエアーグラット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに、得られた微粉碎物を多分割分級機で分級して体積平均粒径が8.3μm、5μm以下の粒径を有する粒子が25個数%、12.7μm~18μmの粒径を有する粒子が1.6体積%、16μm以上の粒径を有する粒子が実質上0%。 $\frac{V \times \bar{d}^3 v}{N} = \frac{67 \times 6.3}{48} = 12.1$ である着色剤含有樹脂粒子を得た。上記着色剤の平均粒径は428μm、388μm~548μmが90.2%、159μm以下が0.6%、149μm以上が0.3%であった。

上記着色剤含有樹脂粒子100部にBET法による比表面積が100m<sup>2</sup>/gである帶電量-3μc/gのアルミナ微粉体0.3部とBET法による比表面積が250m<sup>2</sup>/gであり、ヘキサメチルシシラザンで疎水化処理した帶電量-80μc/gのシリカ微粉体0.5部を合わせて外添してシアントナーとした。参考のために、多分割分級機を用いての分級工程を第2

図に模式的に示し、該多分割分級機の断面斜視図(立体図)を第3図に示した。

このシアントナー6部に対し、ステレンーアクリル酸-メタクリル酸2エチルヘキシル共重合体で表面被覆したCu-Zn-F系フェライト粒子94部を混合して現像剤とした。

この現像剤を用い、市販の普通紙複写機(GLC-1キヤノン製)をスリープ周速200mm/secとなるようにし10,000枚のランニングテストを常温常湿(23℃, 40%RH)、低温低湿(15℃, 10%RH)、高温高湿(32.5℃, 85%RH)の各環境において行った結果、いずれの環境においても十分な画像濃度の高画質な画像が得られた。

#### 比較例1

実施例1において平均粒径D=980μmの純フタロシアニン顔料を用いたことを除いては、実施例1と同様に着色剤含有樹脂粒子を製造したところ、

体積平均粒径…8.24μm  
5μm以下…29.8%

$$\begin{cases}
 12.7 \sim 16\mu\text{m} & \cdots 1.2 \text{ 体積 \%} \\
 16\mu\text{m} \text{ 以上} & \cdots \text{実質 0 体積 \%} \\
 \frac{V \times \bar{d}^3 v}{N} & \cdots \frac{82 \times 8.24}{41} = 12.5
 \end{cases}$$

である樹脂粒子を得た。

上記着色剤含有樹脂粒子をボットプレート上で加熱溶融し、これを顕微鏡にて観察したところ、樹脂中に十分分散しきれなかった顕料だまをいくつか確認した。

実施例1と同様に外挿し図出したところ、トリボの値にはさほど差は見られなかったものの、低温低湿下で画像濃度は1.25~1.35しか得られず、着色力に乏しいトナーであった。

#### 比較例3

比較例1で用いた鋼フタロシアニンを用い3本ロールでの溶融混練のバス回数を5回にし混練を強化したことを除いては、実施例1と同様に着色剤樹脂粒子を製造し図出したところ、実施例1とほぼ同様の結果が得られた。しかしながら、3本ロールでの溶融混練に要した時間は、実施例1

の時と比較してほぼ2倍であり、作業性は著しく低下した。

#### 比較例3

実施例1において平均粒径  $D = 200\mu\text{m}$  の鋼フタロシアニン顕料を用いたことを除いては、実施例1と同様に着色剤含有樹脂粒子を製造したところ、

$$\begin{cases}
 \text{体積平均径} & \cdots 8.18\mu\text{m} \\
 5\mu\text{m} \text{ 以下} & \cdots 30.2\% \\
 12.7 \sim 16\mu\text{m} & \cdots 1.1 \text{ 体積 \%} \\
 16\mu\text{m} \text{ 以上} & \cdots \text{実質 0 体積 \%} \\
 \frac{V \times \bar{d}^3 v}{N} & \cdots \frac{80.5 \times 8.18}{38.6} = 12.4
 \end{cases}$$

である樹脂粒子を得た。

上記着色剤含有樹脂粒子を加熱溶融し、顕微鏡で観察したところ、十分に細かい着色剤を用いたにもかかわらず、大きな顕料の凝集体が観察された。凝集体の大きさは写真上で5μmにも達していた。

#### 実施例2

実施例1においてC.I.ビグメントレッド122(平均粒径  $D = 601\mu\text{m}$ ,  $D \pm 120\mu\text{m} = 98\%$ ,  $169\mu\text{m}$  以下実質 0 %,  $949\mu\text{m}$  以上実質 0 %)を45部使用する以外は実施例1と同様にして

$$\begin{cases}
 \text{体積平均径} & \cdots 8.14\mu\text{m} \\
 5\mu\text{m} \text{ 以下} & \cdots 34.7\% \\
 12.7 \sim 16\mu\text{m} & \cdots 0.8 \text{ 体積 \%} \\
 16\mu\text{m} \text{ 以上} & \cdots 0 \% \\
 \frac{V \times \bar{d}^3 v}{N} & \cdots \frac{68.2 \times 8.14}{41.9} = 12.68
 \end{cases}$$

であるマゼンタ樹脂粒子を得た。

実施例1と同様にして図出したところ、画像濃度も低温低湿下で1.35~1.45と高く、かぶりのない鮮明な画像が得られた。またOHP用紙の透明性も大変優れたものであった。

#### 実施例3

実施例1においてC.I.ビグメントイエロー17( $D = 605\mu\text{m}$ ,  $D \pm 120\mu\text{m} = 94.8\%$ ,  $169\mu\text{m}$  以下実質 0 %,  $949\mu\text{m}$  以上実質 0 %)を3.5部使用する以外は、実施例1と同様にして、

$$\begin{cases}
 \text{体積平均径} & \cdots 7.7\mu\text{m} \\
 5\mu\text{m} \text{ 以下} & \cdots 31.0\% \\
 12.7 \sim 16\mu\text{m} & \cdots 0.5 \text{ 体積 \%} \\
 16\mu\text{m} \text{ 以上} & \cdots 0 \text{ 体積 \%} \\
 \frac{V \times \bar{d}^3 v}{N} & \cdots \frac{85 \times 7.7}{42} = 11.1
 \end{cases}$$

であるイエロートナーを得た。

このトナーを用いて実施例1と同様に図出1を行ったところ、良好な結果が得られた。

#### 実施例4

実施例1において実施例1とは異なるシアン顕料C.I.ビグメントブルー15(平均粒径  $D = 525\mu\text{m}$ ,  $D \pm 120\mu\text{m} = 91.3\%$ ,  $169\mu\text{m}$  以下 0.2 %,  $949\mu\text{m}$  以上 0.4 %)を5部使用する以外は、実施例1と同様にして、

$$\begin{cases}
 \text{体積平均径} & \cdots 7.30\mu\text{m} \\
 5\mu\text{m} \text{ 以下} & \cdots 33.6\% \\
 12.7 \sim 16\mu\text{m} & \cdots 1.5 \text{ 体積 \%} \\
 16\mu\text{m} \text{ 以上} & \cdots 0 \text{ 体積 \%}
 \end{cases}$$

$$\frac{V \times \bar{d}v}{N} = \frac{81.4 \times 7.30}{38.6} = 12.8$$

である着色剤含有樹脂粒子を得た。

上記粉末に BET 法による比表面積が  $15\text{m}^2/\text{g}$  であるアルミナ微粉体 (着電量が実質上 0) 0.4 部と、 BET 法による比表面積が  $110\text{m}^2/\text{g}$  であって、ジメチルジクロロシリランで環水化処理したシリカ微粉体 (着電量  $80\mu\text{c/g}$ ) 0.4 部を外混してシアントナーとした。

上記トナー 6 部に対し、ステレンーアクリル酸共重合体を表面被覆したフェライト粒子 14 部を混含して現像剤とした。

この現像剤を用いて実施例 1 と同様に固出しを行ったところ、実施例 1 と同様良好な結果が得られた。

また、顕微鏡にて観察したところ、顕料の樹脂への分散は良好であり、顕料だま等の凝聚体は全く観察されなかった。

#### 比較例 4

実施例 4 において C.I. ピグメントブルー 15 (平

均粒径  $D = 580\mu\text{m}$ ,  $D \pm 120\mu\text{m} = 58.3\%$ ,  $115\mu\text{m}$  以下  $2.6\%$ ,  $145\mu\text{m}$  以上  $1.2\%$  ) を用いたことを除いては、実施例 4 と同様にしてシアントナーを得た。同様に固出ししたところ、固化温度は低温低速下で  $1.15 \sim 1.25$  と低く、カブリの多い露像が得られた。

以上の実施例、比較例で得られたトナー特性及びテスト後の諸特性を以下の第 1 表、第 2 表にそれぞれ示す。

(以下余白)

第 1 表

	粒度分布 (トナー)					粒度分布 (着色剤)			環水性無機酸化物	環水性無機酸化物
	$\bar{d}v\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$ 以下	12.7 ~ 18.0 $\mu\text{m}$	18 $\mu\text{m}$ 以上	$\frac{V \times \bar{d}v}{N} \mu\text{m}$	$D\mu\text{m}$	$D \pm 120\mu\text{m}$	165 $\mu\text{m}$ 以下 947 $\mu\text{m}$ 以上		
実施例 1	8.3	25.9%	1.8 9%	0 9%	12.1	428	90.2 9%	0.96/0.3%	$250\text{m}^2/\text{g}$ $-80\mu\text{c/g}$ , 0.5 部	$100\text{m}^2/\text{g}$ $-3\mu\text{c/g}$ , 0.3 部
〃 2	8.14	34.7	0.8	0	12.9	501	98.0	0/0	$250\text{m}^2/\text{g}$ $-80\mu\text{c/g}$ , 0.5 部	$100\text{m}^2/\text{g}$ $-3\mu\text{c/g}$ , 0.3 部
〃 3	7.7	31.0	0.5	0	11.8	505	94.8	0/0	$250\text{m}^2/\text{g}$ $-80\mu\text{c/g}$ , 0.5 部	$100\text{m}^2/\text{g}$ $-3\mu\text{c/g}$ , 0.3 部
〃 4	7.8	33.6	1.5	0	12.6	528	91.3	0.2/0.4	$150\text{m}^2/\text{g}$ $-90\mu\text{c/g}$ , 0.4 部	$95\text{m}^2/\text{g}$ $0\mu\text{c/g}$ , 0.4 部
比較例 1	8.24	29.8	1.2	0	12.5	950	—	—	実施例 1 に同じ	実施例 1 に同じ
〃 2	8.35	35.5	2.6	0	12.8	比較例 1 に同じ			実施例 1 に同じ	実施例 1 に同じ
〃 3	8.18	30.2	1.3	0	12.4	200	—	—	実施例 1 に同じ	実施例 1 に同じ
〃 4	8.20	37.4	2.3	0	13.2	580	56.3	2.8/1.2	実施例 4 に同じ	実施例 4 に同じ

第 2 表

	帶電量 ( $\mu\text{C/g}$ )		固位強度		圖像特性			
	低温低湿 (15°C, 10%RH)	高温高湿 (32.5°C, 85%RH)	低温低湿 (15°C, 10%RH)	高温高湿 (32.5°C, 85%RH)	カブリ	トナー飛散	OHP 透明性	耐久性
実験例1	-35	-26	1.40~1.60	1.50~1.60	○	○	○	○
〃 2	-38	-25	1.35~1.45	1.50~1.60	○	○	○	○
〃 3	-40	-27	1.30~1.40	1.40~1.50	○	○	○	○
〃 4	-34	-22	1.40~1.50	1.50~1.60	○	○	○	○
比較例1	-36	-25	1.25~1.35	1.45~1.55	△	○	×	L/L 濃度薄
〃 2	-35	-24	1.45~1.55	1.55~1.65	○	○	○	○
〃 3	-38	-21	1.25~1.35	1.55~1.65	△	△	×	L/L 濃度薄
〃 4	-34	-21	1.15~1.25	1.45~1.55	×	△	×	カブリなし

(○:優 △:可 ×:不可)

## 【発明の効果】

本発明によれば、高画質で良好な色再現性を有する画像を得ることができる上、環境変動によつても良好な環境特性を發揮するものである。

## 4. 図面の簡単な説明

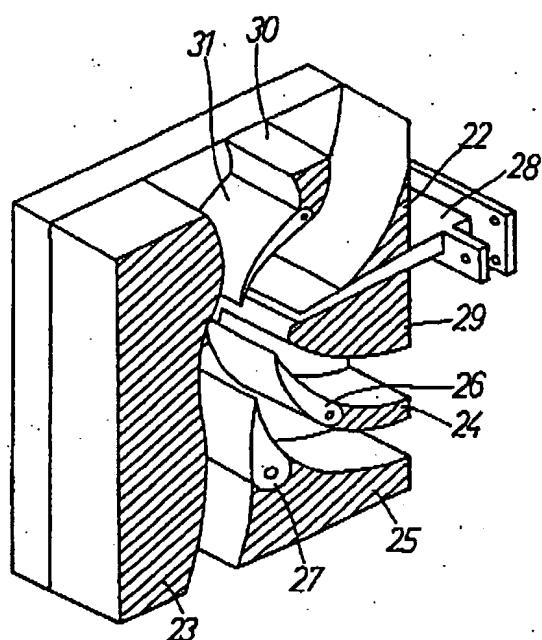
第1図は摩擦帯電量測定装置の説明図である。第2図は多分割分級手段を用いた分級工程に関する説明図を示し、第3図は多分割分級手段の構造的な断面斜視図を示す。

1…吸引器	2…測定容器
3…導電性スクリーン	4…フタ
5…真空計	6…風量調節弁
7…吸引口	8…コンデンサ
9…電位計	21…多分割分級装置
12, 13, 24…隔壁	25…下部室
18, 21…分級エッジ	28…原料供給ノズル
29…コアンドブロック	30…上部室
31…入気エッジ	32, 33…入気管
34…第1気体導入調節手段	
35…第2気体導入調節手段	

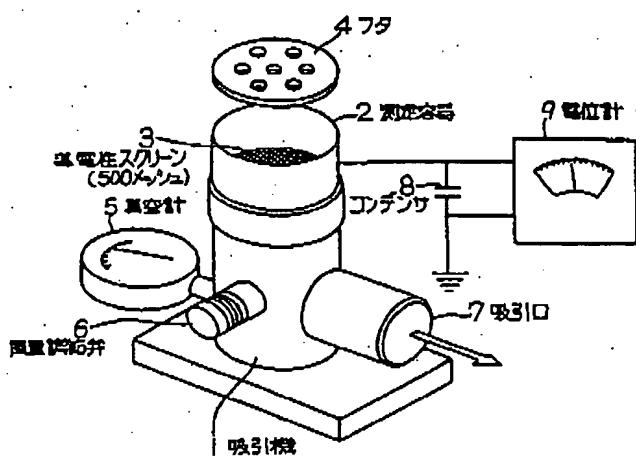
36, 37…静圧計 38…排出管 (粗粉)  
39…排出管 (所定の粒径、粒度分布を有する微粉)  
40…排出管 (超微粉) 41…湾曲管

出願人 キヤノン株式会社  
代理人 岩田善哉  
〃 墓辺敬介

第3図



第1図



第2図

